ZUR KENNTNISS

DES

AMARINS UND FURFURINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

G. ROBERT BAHRMANN.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1883.

I. Derivate des Amarins.

Die Zahl der Abkömmlinge, welche durch Zusammenbringen von Ammoniak mit Bittermandelöl erhalten worden sind, ist eine ziemlich grosse, und besonders von Laurent wurde eine lange Reihe derselben dargestellt und beschrieben. Allein bei vielen dieser zum Theil ganz interessanten Körper blieb bisher die nähere Constitution ganz unbekannt, ja es sind bei nicht wenigen derselben kaum Berichte über wiederholte gelungene Darstellungen zu finden, was wohl darin begründet sein mag, dass ihre Entdecker mit unreinem Material arbeiteten, und dass die Reactionsbedingungen nicht immer genügend fixirt werden konnten.

Nur einige dieser Derivate, wie Hydrobenzamid, Amarin und Lophin, sind wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen; aber der gewünschte Aufschluss über ihre Constitution konnte doch nicht erhalten werden, und es lag hierin hinreichende Veranlassung, diese Arbeiten über Ammoniakderivate des Bittermandelöls von Neuem in Angriff zu nehmen. Ich wählte zu vorliegender Untersuchung zunächst das Amarin aus.

Das Amarin, fast gleichzeitig von Laurent[1]) und Fownes[2]) entdeckt, hat die empirische Formel $C_{21}H_{18}N_2$, ist eine ziemlich starke einsäurige Basis und isomer mit dem indifferenten Hydrobenzamid. Bei trockner Destillation geht es in das verwandte Lophin, $C_{21}H_{16}N_2$ (Fownes)[2]), durch salpetrige Säure in Nitrosoamarin, $C_{21}H_{17}(NO)N_2$ (Borodin[3])), und durch Kochen mit Jodmethyl in alkoholischer

[1]) Compt. rend. 1845, S. 33. — Ann. chim. phys. [3] **1**, 306.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **54**, 363.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 933.

Lösung in Methylamarinmethyljodid und das daraus abzuscheidende Dimethylamarin, $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2$ (Borodin)[1]), über. Auch Claus und Elbs[2]) und einige Andere haben in neuester Zeit, während und nach der Ausführung vorliegender Arbeit, noch Mittheilungen über Untersuchungen des Amarins veröffentlicht. Dieselben sollen weiter unten in ausführlicherer Weise Erwähnung finden.

Bei der Darstellung des zu verarbeitenden Amarins habe ich verschiedene Wege eingeschlagen, und es möchte nicht überflüssig erscheinen, die gemachten Erfahrungen mitzutheilen.

Ich wählte zuerst (nach Laurent) das scheinbar einfachste Verfahren, indem ich eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl mit Ammoniak sättigte und dann bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überliess. Nach ca. acht Tagen hatte sich am Boden des Gefässes eine dicke Kruste schön farbloser Krystalle ausgeschieden. Da ich dieselben nach Laurent's Angabe für Amarin halten musste, versuchte ich, das salpetersaure Salz darzustellen. Beim Kochen schmolzen die Krystalle und nach und nach verschwanden die öligen Tropfen. Dabei entwickelte sich aber der intensivste Geruch nach Bittermandelöl und Ammoniak, und nach dem Erkalten schieden sich nur ganz geringe Mengen des erwarteten salpetersauren Amarins aus. Die ursprünglichen Krystalle waren also vorwiegend Hydrobenzamid, das beim Kochen mit Säure vollständig zersetzt worden war.

Hierauf versuchte ich (nach Fownes[3])) Hydrobenzamid durch längeres Kochen mit verdünnter Kalilauge in Amarin überzuführen; aber auch hierbei war die Ausbeute gering.

Erst beim Arbeiten nach Bertagninis[4]) Angaben erhielt ich befriedigende Resultate. Hydrobenzamid, gewonnen durch Stehenlassen eines Gemisches von Bittermandelöl mit conc. Ammoniakflüssigkeit und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt, wurde 3—4 Stunden, bei grösseren Mengen etwas

[1]) Ann. Chem. Pharm. **110**, 84.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 1418.
[3]) A. a. O.
[4]) Jahresber. **1853**, S. 471, u. Ann. Chem. Pharm. **88**, 127.

länger, auf ca. 130° erhitzt. Das so erhaltene Amarin bildete eine schwach braungelbe, durchsichtige, glasartige Masse. Es wurde in heissem Alkohol gelöst und heiss mit Salzsäure neutralisirt. Während des Erkaltens setzte sich das salzsaure Amarin in kleinen, farblosen und stark lichtbrechenden Krystallen ab. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt, abgepresst und wieder in heissem Alkohol gelöst. Beim Versetzen dieser Lösung mit Ammoniak schied sich das Amarin erst als weisse geronnene Masse, beim Erkalten auch noch gut krystallisirt aus. Nach Entfernen der Mutterlauge wurde es wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, in verdünnter Essigsäure[1]) gelöst, abermals mit Ammoniak gefällt und nun noch aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Es ist nicht überflüssig, das Amarin zweimal in der angegebenen Weise zu fällen; das erste Mal wird es nämlich von den in Alkohol löslichen, das zweite Mal von den in Essigsäure unlöslichen Beimengungen (besonders von Lophin) getrennt.

Ich fand, dass Amarin im Capillarröhrchen bei 113° schmilzt, während es nach älteren Angaben bei 100° schmelzen soll. Es ist zu vermuthen, dass die früheren Angaben sich darauf stützen, dass das heiss gefällte geronnene Amarin allerdings in kochendem Wasser schmilzt. Die Reinheit meines Materials wurde noch durch eine Stickstoffbestimmung constatirt.

0,2629 Grm. gaben bei 14° und 748 Mm. Druck 22,0 Ccm. = 9,68 % N. Berechnet 9,39 %.

In der Absicht, analog der Substitution des Wasserstoffs durch Alkoholradicale auch andere Atomgruppen, insbesondere Säureradicale in das Amarinmolekül einzuführen und somit weiteres Material zur Beurtheilung der Constitution desselben zu gewinnen, wurden die in Folgendem zu beschreibenden Versuche angestellt.

---

[1]) Das essigsaure Amarin wird als gummiartige Masse beschrieben; ich beobachtete auch, dass eine conc. Lösung dieses Salzes nicht krystallisiren will. Aber aus wenig conc. Lösung und bei niedriger Temperatur (+ 7°) erhielt ich dasselbe einmal in schön ausgebildeten, grossen, klaren rhombischen Tafeln.

I. Einwirkung von Acetylchlorid auf Amarin.

Amarin wurde in absolutem, mit Natrium behandelten Aether gelöst, und dann eine äquivalente Menge Acetylchlorid zugesetzt. Sofort entstand unter ganz schwacher Wärmeentwickelung ein weisser amorpher Niederschlag, der sich rasch absetzte und sich bei gelindem Erwärmen nur wenig vermehrte. Er wurde auf einem Filter gesammelt, mit reinem Aether, worin er sich sehr wenig löste, gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Der Körper löst sich in Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich leicht und vollständig; es gelang aber nicht, ihn daraus umzukrystallisiren, weil schon nach einigen Minuten die frische Lösung mehr und mehr trübe wird und sich endlich nach einigen Stunden ein ganz anderer als der gelöste Körper in feinen Nadeln klar absetzt. Deshalb wurde zur Analyse das ursprüngliche, amorphe Fällungsprodukt verwandt, nachdem es im Exsiccator bis zum constanten Gewichte getrocknet worden war.

I. 0,2897 Grm. Substanz lieferten beim Verbrennen mit CuO und chromsaurem Blei und vorgelegtem metall. Cu 0,1547 Grm. H_2O = 5,93 % H und 0,7791 Grm. CO_2 = 73,34 % C.

II. 0,2564 Grm. gaben 0,1372 Grm. H_2O = 5,94 % H und 0,6876 Grm. CO_2 = 73,52 % C.

III. 0,1747 Grm. lieferten bei 12° und 748 Mm. Druck 11,5 Ccm. N = 7,67 % N.

IV. 0,1768 Grm. lieferten bei 17° und 752 Mm. Druck 11,5 Ccm. = 7,43 % N.

V. 0,1841 Grm. gaben 0,0726 Grm. AgCl = 9,74 % Cl.

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass der vorliegende Körper aus Amarin-Acetylchlorid besteht und die Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2 + CH_3COCl$ hat.

Berechnet.			Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{23}	= 276	= 73,31	73,34	73,52	—	—	—
H_{21}	= 21	= 5,58	5,91	5,94	—	—	—
N_2	= 28	= 7,43	—	—	7,65	7,43	—
Cl	= 35,5	= 9,43	—	—	—	—	9,74
O	= 16	= 4,25					

Es hat sich also ein Mol. Amarin mit einem Mol. Acetylchlorid vereinigt; aber die Verbindung ist eine sehr lockere, und nur in ganz trocknem Zustande lässt sich der Körper einige Zeit unverändert aufbewahren. Bei seiner Zersetzung bildet sich

Diacetylamarin.

Wie schon erwähnt, löst sich Amarin-Acetylchlorid in kaltem absolutem Alkohol sehr leicht und vollständig auf; aber schon nach einigen Minuten trübt sich die Lösung, es tritt Zersetzung ein, und nach einigen Stunden hat sich ein ausserordentlich schwer löslicher Körper in zarten weissen Flocken vollständig abgeschieden. Durch Erwärmen wird der Vorgang bedeutend beschleunigt. Die weissen Flocken erwiesen sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk äusserst feiner farbloser Nädelchen. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgezogen, bei 100° getrocknet und so zur Analyse benutzt. Chlor fand sich nicht darin.

I. 0,141 Grm. Substanz gaben 0,4065 Grm. CO_2 = 78,61 % C und 0,0774 Grm. H_2O = 6,09 % H.

II. 0,1818 Grm. Subst. gaben 0,5251 Grm. CO_2 = 78,76 % C und 0,1001 Grm. H_2O = 6,11 % H.

III. 0,2516 Grm. Subst. gaben bei 22° und 752 Mm. Druck 17,5 Ccm. = 7,79 % N.

IV. 0,249 Grm. Subst. gaben bei 25° und 747 Mm. Bar. 18,0 Ccm. = 7,67 % N.

Aus diesen Zahlen ist zu schliessen, dass der Körper Diacetylamarin, $C_{21}H_{16}(CH_3.CO)_2N_2$ ist; denn:

Berechnet.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{25}	= 300	= 78,53	78,61	78,76	—	—
H_{22}	= 22	= 5,76	6,09	6,11	—	—
N_2	= 28	= 7,33	—	—	7,79	7,67
O_2	= 32	= 8,38				

Das Diacetylamarin ist nur in grossen Mengen kochenden Alkohols löslich, 0,5 Grm. lösten sich erst in ca. 7 L. Alkohol. Von Wasser, Aether, Benzol und Chloroform wird es gar nicht aufgenommen. Es ist indifferent und wird auch von mässig conc. Mineralsäuren und Alkalien nicht angegriffen.

Bei 268° schmilzt es, anscheinend unverändert, aber bei höherer Temperatur tritt Zersetzung und Bildung öliger Produkte ein.

Auffallend ist noch, dass es sehr leicht elektrisch wird. Wenn man es auf einem Uhrglase oder in der Achatschale reibt, zeigt sich ganz lebhafte Abstossung. Dieselbe Erscheinung tritt auch ein, wenn die ganz trockene Substanz in einem Glase geschüttelt wird.

Die abfiltrirte alkoholische Lösung, aus welcher sich das Diacetylamarin abgeschieden hatte, hinterliess beim Abdunsten ziemlich grosse, stark lichtbrechende Krystalle, die sich als salzsaures Amarin erwiesen. Denn:

I. 0,2132 Grm. gaben beim Verbrennen mit CuO und chroms. Blei und vorgelegtem metall. Cu 0,5803 Grm. CO_2 = 75,38 % und 0,1124 Grm. H_2O = 5,85 % H.

II. 0,405 Grm. gaben 0,1774 Grm. AgCl = 10,83 % Cl.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2 . HCl$.			Gefunden.	
				I.	II.
C_{21}	=	252	= 75,33	75,38	—
H_{19}	=	19	= 5,67	5,85	—
Cl	=	35,5	= 10,58	—	10,83
N_2	=	28	= 8,37	—	—

Der Process der Zersetzung von Acetylchlorid-Amarin in alkoholischer Lösung ist demnach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$2[C_{21}H_{18}N_2 . CH_3COCl] = C_{21}H_{16}(CH_3 . CO)_2N_2 + C_{21}H_{18}N_2 . HCl + HCl.$$

II. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amarin.

1. In ätherischer Lösung.

Wenn zu einer kalten Lösung von Amarin in absolutem Aether eine auf gleiche Anzahl Moleküle beider Substanzen berechnete Menge Benzoylchlorid gebracht wird, so beginnt sofort unter kaum bemerkbarer Wärmeentwickelung die Abscheidung eines weissen, undeutlich krystallinischen Niederschlages, und nach einigen Stunden ist der Process der Hauptsache nach beendet. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit

Aether gewaschen und dann im Exsiccator über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet.

I. 0,26 Grm. dieser Substanz gaben beim Verbrennen mit CuO, chroms. Blei und metall. Cu 0,7287 Grm. CO_2 = 76,43 % C und 0,1324 Grm. H_2O = 5,65 % H.

II. 0,3313 Grm. gaben 0,9293 Grm. CO_2 = 76,49 % C und 0,1639 Grm. H_2O = 5,49 % H.

III. 0,3731 Grm. gaben bei 20° und 750 Mm. Druck 23 Ccm. = 6,97 % N.

IV. 0,408 Grm. gaben 0,1401 Grm. AgCl = 8,48 % Cl.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2 + C_6H_5COCl$.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{28}	= 336	= 76,71 %	76,43	76,49	—	—
H_{23}	= 23	= 5,25 "	5,65	5,49	—	—
N_2	= 28	= 6,39	—	—	6,97	—
Cl	= 35,5	= 8,09	—	—	—	8,48
O	= 16	= 3,65				

Es hat sich also in ganz analoger Weise, wie bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Amarin, auch hier ein Additionsprodukt, Benzoylchlorid-Amarin, gebildet. Dasselbe löst sich auch in kaltem Alkohol. Die Lösung bleibt längere Zeit klar; aber beim Abdampfen im Vacuum über Schwefelsäure tritt auch nach wiederholtem Filtriren Trübung ein. Der Rückstand ist krystallisirt, besteht aber aus einem Gemenge, in welchem salzsaures Amarin an der charakteristischen Krystallform erkannt werden konnte. Einen zur Analyse genügend reinen Körper daraus abzuscheiden war nicht möglich; aber ich vermuthe, dass Benzoylchlorid-Amarin sich zum Theil unzersetzt umkrystallisiren lässt.

2. In alkoholischer Lösung.

Zu einer Lösung von Amarin in kaltem absoluten Alkohol wurde Benzoylchlorid in berechneter Menge zugetropft. Die Flüssigkeit blieb einige Minuten klar; aber dann begann eine Trübung und Abscheidung von kleinen weissen Nädelchen. Nach einigen Tagen war die Umsetzung der gemengten Substanzen beendet, und durch Erwärmen auf dem Wasserbade konnte dieselbe etwas beschleunigt werden. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit heissem Al-

kohol ausgezogen und getrocknet. Das Filtrat, aus welchem reines salzsaures Amarin gewonnen werden konnte, zeigte zwar sehr deutlich den Geruch nach Benzoësäureäther, aber es hatten sich doch nur geringe Mengen desselben gebildet.

Die durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amarin in alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle sind in Alkohol und anderen indifferenten Lösungsmitteln ganz unlöslich. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen den Körper auch nicht; aber conc. Schwefelsäure nimmt ihn bei gelindem Erwärmen vollständig auf. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser wird er wieder in weissen Flocken abgeschieden. Stellt man aber die Lösung in einem offenen Gefässe neben Wasser unter eine Glocke — eine Methode, die auch in ähnlichen Fällen erwünschte Dienste leisten dürfte —, so erhält man bei langsamer Ausscheidung wohl ausgebildete Krystalle. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen, konnten aber nicht ganz schwefelfrei erhalten werden.

Die ursprünglichen, in alkoholischer Lösung ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich chlorfrei und wurden zur Analyse verwandt.

I. 0,2781 Grm. gaben 0,8149 Grm. CO_2 = 80,01 % C und 0,1546 Grm. H_2O = 6,13 % H.

II. 0,2789 Grm. gaben 0,8179 Grm. CO_2 = 79,99 % C und 0,1562 Grm. H_2O = 6,21 % H.

III. 0,305 Grm. gaben 0,9009 Grm. CO_2 = 80,4 % C und 0,1727 Grm. H_2O = 6,28 % H.

IV. 0,3432 Grm. gaben bei 15° und 771 Mm. Bar. 19 Ccm. = 6,6 % N.

Berechn. für die empir. Formel: $C_{30}H_{26}N_2O_2$.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{30}	= 360	= 80,71	80,01	79,99	80,4	—
H_{26}	= 26	= 5,84	6,13	6,21	6,28	—
N_2	= 28	= 6,27	—	—	—	6,6
O_2	= 32	= 7,17				

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut auf die Zusammensetzung eines Amarins, in welchem zwei Wasserstoffatome durch die Bestandtheile des Benzoësäureäthers ersetzt sind und dem dann die Formel $C_{21}H_{16}\left\{\begin{matrix}C_6H_5CO\\OC_2H_5\end{matrix}\right\}N_2$ zukommt.

Es ist nun zwar nicht unwahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkoholische Amarinlösung ein Körper von dieser Zusammensetzung entstehe, aber man muss annehmen, dass er das Endprodukt mehrerer Reactionen ist. Deshalb sehe ich davon ab, eine Entstehungsgleichung aufzustellen und will auch, indem ich den Körper mit der Formel $C_{21}H_{16}\left\{\begin{matrix}C_6H_5CO\\OC_2H_5\end{matrix}\right\}N_2$ bezeichne, nicht die Meinung ausgesprochen haben, dass etwa im ersten Stadium der Reaction sich bildender Benzoësäureäther, eine gesättigte Verbindung, geradeauf in das Amarin eintrete.

Versuche, welche den Zweck hatten, durch Zersetzung mit starken Alkalien Aufschluss über die Constitution dieses Körpers zu erhalten, blieben resultatlos.

III. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Amarin.

Zu einer kalten Lösung von Amarin in absolutem Aether wurde so viel Chlorkohlensäureäther gebracht, dass auf je drei Moleküle Amarin zwei Mol. Chlorkohlensäureäther kamen. Die Flüssigkeit blieb einige Minuten klar, aber dann begann die Ausscheidung mikroskopisch kleiner weisser Krystalle. Ohne dass Erwärmung nöthig gewesen, war der Umsetzungsvorgang nach einigen Stunden beendet und der Geruch des Chlorkohlensäureäthers verschwunden. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit Aether gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Dabei zeigte sich, dass ein Gemisch von zwei Körpern vorlag. Dieselben liessen sich leicht und vollständig von einander trennen, indem sich der eine aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten fast vollständig ausscheidet, während der andere, welcher sich als salzsaures Amarin erwies, gelöst bleibt. Der erstere wurde durch Umkrystallisiren rein und chlorfrei erhalten, und die mit demselben ausgeführten Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,3053 Grm. gaben 0,8244 Grm. CO_2 = 73,63 % C und 0,1735 Grm. H_2O = 6,31 % H.

II. 0,3108 Grm. gaben 0,8415 Grm. CO_2 = 73,83 % C und 0,1752 Grm. H_2O = 6,26 % H.

III. 0,5096 Grm. gaben bei 8° und 753 Mm. Druck 30,0 Ccm. = 7,01 % N.

Diese Zahlen lassen erkennen, dass der Körper Dicarboxäthylamarin ist.

Berechnet für $C_{21}H_{16}(CO.OC_2H_5)_2N_2$.				Gefunden.		
				I.	II.	III.
C_{27}	=	324	= 73,30 %	73,63	73,83	—
H_{26}	=	26	= 5,88	6,31	6,26	—
N_2	=	28	= 6,34	—	—	7,01
O_4	=	64	= 14,48			

Sein Entstehungsprocess verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$3C_{21}H_{18}N_2 + 2CO\begin{cases}Cl\\OC_2H_5\end{cases} = C_{21}H_{16}\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}N_2 + 2C_{21}H_{18}N_2.HCl.$$

Das Dicarboxäthylamarin löst sich leicht in kochendem Alkohol, in Aether aber sehr wenig und in Wasser gar nicht. Die alkoholische Lösung ist neutral.

Einwirkung von Ammoniak auf Dicarboxäthylamarin.

Dicarboxäthylamarin wurde in zugeschmolzenen Röhren mit absolutem Alkohol, welcher mit Ammoniak gesättigt worden war, eingeschlossen und mehrere Tage auf 100° erhitzt. Bei wiederholtem Erkaltenlassen der Röhren zeigte sich, dass die Menge der ziemlich grossen, durchsichtigen Krystalle von Dicarboxäthylamarin immer geringer wurde, und der Process konnte für beendet gehalten werden, als nur noch äusserst feine, büschelförmig verwachsene, weisse Krystalle bemerkbar waren. Nach dem Oeffnen der Röhren, wobei sich kein Druck bemerkbar machte, wurde der Inhalt derselben zur Verjagung des Ammoniaks erhitzt. Dabei lösten sich die ausgeschiedenen Krystalle. Nur eine kleine Menge eines pulverigen, auch in kochendem Alkohol vollkommen unlöslichen Körpers blieb zurück. Er wurde durch Filtriren entfernt. Das Filtrat setzte nach dem Erkalten nur einige Krystalle unzersetzten Dicarboxäthylamarins ab.

Als aber dasselbe auf ein ganz geringes Volumen abgedunstet worden war, gestand es zu einem weissen, käsigen Krystallbrei. Derselbe wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, doch musste hierbei langes und heftiges Erhitzen vermieden werden, wenn sich die Lösung in Folge eingetretener Zersetzung nicht trüben sollte. Die so erhaltenen Krystalle wurden nach dem Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse verwandt.

I. 0,249 Grm. gaben 0,6714 Grm. CO_2 = 73,53 % C und 0,1454 Grm. H_2O = 6,44 % H.

II. 0,2267 Grm. gaben 0,6143 Grm. CO_2 = 73,89 % C und 0,1316 Grm. H_2O = 6,44 % H.

III. 0,2762 Grm. gaben bei 11° und 757 Mm. Bar. 23,5 Ccm. = 10,04 % N.

Demnach lag ein Körper vor, dessen Zusammensetzung durch die Formel

$$C_{21}H_{16}\left\{\begin{matrix}CO.N(C_2H_5)H\\CO.OC_2H_5\end{matrix}\right\}N_2$$

ausgedrückt werden kann.

	Berechnet.			Gefunden.		
				I.	II.	III.
C_{27}	= 324	=	73,47	73,53	73,89	—
H_{27}	= 27	=	6,12	6,44	6,44	—
N_3	= 42	=	9,52	—	—	10,04
O_3	= 16	=	10,88			

Folgende Gleichung veranschaulicht die Bildung dieses Körpers:

$$C_{21}H_{16}(CO.OC_2H_5)_2N_2 + NH_3 = C_{21}H_{16}\left\{\begin{matrix}CO.N(C_2H_5)H\\CO.OC_2H_5\end{matrix}\right\}N_2 + H_2O.$$

Derselbe löst sich ausserordentlich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in sehr kleinen, rosettenförmig verwachsenen, seideglänzenden Nadeln. Seine Lösung bläut stark rothes Lackmuspapier; mit Säure giebt er gut krystallisirende Salze.

1. Das salzsaure Salz $C_{27}H_{27}N_3O_3.HCl$ bildet stark glänzende Prismen und ist in heissem Wasser wie in heissem Alkohol leicht löslich.

0,253 Grm. gaben 0,0817 Grm. AgCl = 7,98 % Cl.
Berechnet: 7,64 „ „

2. Wird eine heisse, wässerige, mässig concentrirte Lösung dieses Salzes mit heisser Lösung von Platinchlorid vermischt, so scheidet sich beim Erkalten ein gut krystallisirtes, orangefarbiges Doppelsalz, $(C_{27}H_{27}N_3O_3 . HCl)_2 + PtCl_4 + H_2O$ aus.

0,3019 Grm. verloren bei 110° 0,0043 Grm. = 1,40 % H_2O.
Berechnet: 1,37 „ „
0,2966 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,046 Grm. = 15,51 % Pt.
Berechnet: 15,29 „ „

3. Das schwefelsaure Salz setzt sich aus heisser alkoholischer Lösung beim Erkalten in ziemlich grossen Krystallen ab.

Kochende verdünnte Kalilauge greift die Base $C_{27}H_{27}N_3O_3$ nicht an; aber beim Kochen mit conc. Lauge tritt unter Entwickelung des Geruches nach Bittermandelöl Zersetzung ein.

Um durch Darstellung von Spaltungsprodukten Aufschluss über die Constitution dieses Körpers zu erhalten, wurde derselbe im geschlossenen Rohr mit starker Salzsäure einige Stunden auf 170° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres machte sich ein geringer Druck bemerkbar. Der Röhreninhalt, der durch geringe Krystallausscheidung etwas getrübt war, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und dann mit kaltem Wasser behandelt, wobei sich aller Rückstand leicht und vollständig löste. Als nun diese Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure abgedunstet wurde, ergab sich, dass durch das Erhitzen mit Salzsäure zwei neue Verbindungen gebildet worden waren. Denn es schied sich aus der noch wenig concentrirten Lösung zunächst eine kleine Menge verhältnissmässig grosser, lanzenförmiger, bräunlichgelber Krystalle aus. Obschon die geringe Quantität dieser Substanz nicht zuliess, sie genauer zu untersuchen, so wurde doch wenigstens durch das Aussehen derselben und durch ihre Löslichkeit in kaltem Wasser die Vermuthung, dass sie das salzsaure Salz der mit Salzsäure erhitzten Base sein könnte, widerlegt.

Die Hauptmenge der in kaltem Wasser gelösten Sub-

stanz konnte erst nach vollständiger Verflüchtigung des Lösungsmittels in fester Form erhalten werden und bildete dann eine weisse, unvollkommen krystallisirte Masse, welche bei längerem Verweilen im Exsiccator reichliche Mengen Salzsäure frei gab und ölig wurde.

Eine eingehende Untersuchung dieses Körpers musste zwar wegen Mangel an Material vorläufig unterbleiben, aber es konnte doch beobachtet werden, dass derselbe beim Uebergiessen mit Kalilauge stark den Geruch nach Ammoniak und nach Aethylamin entwickelte. Dieses Verhalten ist charakteristisch und verdient besondere Beachtung. Denn es ist damit wohl genugsam bewiesen, dass in dem Körper, welcher durch Erhitzen von Dicarboxäthylamarin mit Ammoniak in alkoholischer Lösung entsteht, Aethylamid resp. Carboxäthylamid enthalten ist, und dass die Zusammensetzung jenes Körpers somit durch die schon mehrfach gebrauchte Formel

$$C_{21}H_{16}\begin{pmatrix}CO.N(C_2H_5)H\\CO.OC_2H_5\end{pmatrix}N_2$$ (Dicarboxäthylamidamarin.)

ausgedrückt wird.

Die Hauptresultate vorliegender Untersuchung sind folgende:

Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Amarin in ätherischer Lösung findet einfache Addition der reagirenden Substanzen statt; es entstehen sog. moleculare Verbindungen von geringer Beständigkeit.

Aus einer alkoholischen Lösung von Acetylchlorid-Amarin scheidet sich indifferentes Diacetylamarin ab.

Benzoylchlorid giebt mit Amarin in alkoholischer Lösung Oxäthylbenzoylamarin.

Chlorkohlensäureäther setzt sich mit Amarin in alkoholischer Lösung um zu Dicarboxäthylamarin, welches sich durch Erhitzen mit Ammoniak in alkoholischer Lösung in eine Base, Dicarboxäthylamidamarin, verwandelt.

Drei der hier aufgeführten Derivate sind solche, welche durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen des Amarins

entstanden sind und sich demnach dem Dimethylamarin Borodin's anreihen. Um diese Thatsachen bei Aufstellung einer Formel für das Amarin zum Ausdruck zu bringen, würde es nicht zutreffend sein, einfach nur nach der empirischen Formel und dem Entstehungsprocesse dasselbe als tertiäres Diamin:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CH'' \\ C_6H_5.CH'' \\ C_6H_5.CH'' \end{matrix}\right\} N_2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5CH{=}N \\ C_6H_5CH{=}N \end{matrix}\!\!>\!C_6H_5.CH$$

zu bezeichnen; schon in dem Berichte über die Darstellung des Dimethylamarins von Borodine[1]) wird eine Formel,

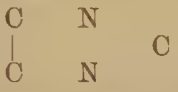
$$N\left\{\begin{matrix} N(C_7H_5)_3H \\ H \\ H \end{matrix}\right. ,$$

aufgestellt, welche ausdrücken soll, dass das Amarin als Ammoniak zu betrachten sei, in welchem 1 At. Wasserstoff durch ein selbst wieder substituirtes Ammoniumatom substituirt ist, und dass 2 At. Wasserstoff im Amarin leichter substituirbar seien als das dritte. Diese Auffassung musste aber weichen, als es demselben Forscher gelang, ein Nitrosoamarin[2]) darzustellen, also eine Verwandlungsweise zu beobachten, die vielen secundären Ammoniakderivaten eigen ist. Borodine sagt: „Ist Amarin Amidbase, so muss es Diazoderivate oder deren Abkömmlinge geben; ist Amarin Imidbase, so ist die Bildung eines Nitrosoamarins vorauszusehen, in welchem die den Wasserstoff im Imid vertretende, nur lose durch Stickstoff gebundene Nitrosogruppe leicht in Stickstoffoxydform ausscheidbar und durch Wasserstoff, unter Rückbildung des Amarins wieder ersetzbar sein muss."

War somit erwiesen, dass das Amarin ein Imid enthält, so lag es zwar nahe, von dem zweiten, leicht vertretbaren Wasserstoffatome des Amarins anzunehmen, dass es auch einem Imid angehört; aber weitere Untersuchungen, und auch die vorliegende, zeigten, dass letztere Annahme anfechtbar ist.

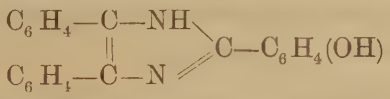
[1]) Ann. Chem. Pharm. **110**, 84.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 933.

Fischer und Troschke[1]) gelang es, das Amarin durch gemässigte Oxydation — Entziehung von 2 H — in Lophin und letzteres weiter durch stärkere Oxydation in Benzamid und Dibenzamid überzuführen. Sie begründen damit die Annahme, dass das Lophin keine diphenylartige Bindung, sondern drei intakte Phenylradicale enthält, und dass zwei Kohlenstoffatome mit einander, ähnlich wie im Dibenzyl oder Stilben verkettet sein müssen. Die Frage über die Stellung des letzten Wasserstoffatoms und über die weiteren Bindungsverhältnisse in dem Kerne

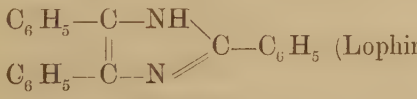


lassen sie offen, weisen aber darauf hin, dass im Amarin ein ähnlicher Kern mit zwei Wasserstoffatomen mehr enthalten zu sein scheine.

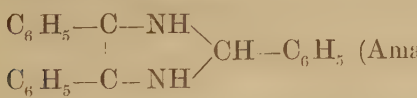
Ein weiterer wichtiger Beitrag zur Erforschung der Constitution des Amarins wurde von Fr. R. Japp und H. H. Robinson[2]) geliefert, indem sie eine Synthese des Lophins ausführten. Analog der ihnen gelungenen Darstellung eines Körpers von der Zusammensetzung:



durch Einwirkung von Paraoxybenzaldehyd und Ammoniak auf Phenanthrenchinon erhielten sie aus Paraoxybenzaldehyd, Ammoniak und Benzil ein Paraoxylophin, welches durch Destilliren mit Zinkstaub in Lophin umgewandelt wird. Sie bezeichnen deshalb die Zusammensetzung des Lophins und Amarins mit den Formeln:



(Lophin).

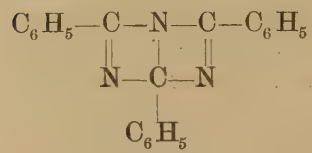


(Amarin).

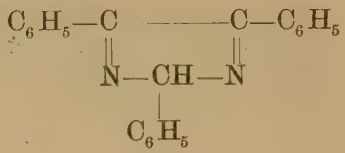
[1]) Ber. Berl chem. Ges. 1880, S. 706.

[2]) Das. 1882, S. 1268.

Diesen Formeln werden von Br. Radziscewsky[1]) andere gegenübergestellt. Derselbe hat beobachtet, dass Kyanphenin unter Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi Ammoniak und Lophin liefert und ist der Meinung, dass den Zusammenhang zwischen Kyanphenin und Lophin die Formeln:

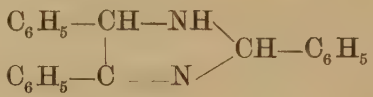


(Kyanphenin)



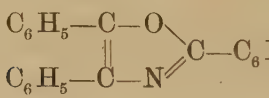
(Lophin)

noch am besten erklären können und dass dem Amarin dann die Formel:



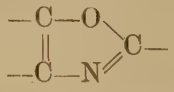
zukomme.

R. Japp[2]) vertheidigt seine oben angeführte Ansicht, indem er den von ihm wie von Radziscewsky beobachteten Bildungsvorgang des Lophins aus Benzil, Benzaldehyd und Ammoniak erläutert durch den Hinweis auf die Entstehung eines intermediären Produktes mit einem Atom Stickstoff,



(Zinin's Azobenzil).

Müsse in diesem Körper ein Atomcomplex mit der Bindungsweise:

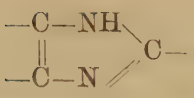


angenommen werden, so sei es wahrscheinlich, dass in Verbindungen mit zwei Stickstoffatomen die entsprechenden Atomgruppen, z. B. in Lophin:

---

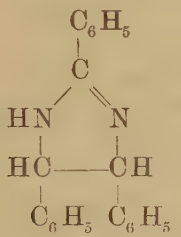
[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 1493.

[2]) Das. S. 2410.



sich finden. Als entscheidend für die Richtigkeit seiner Lophinformel (und also auch der Amarinformel) hält er wohl mit Recht[1]) die von ihm experimentell nachgewiesene Bildung von Benzoësäure durch Erhitzen von Lophin mit Jodwasserstoffsäure. Fände sich nach Radziszewsky ein Benzaldehydrest im Lophin, so müsse bei diesem Process Benzaldehyd und weiterhin Toluol entstanden sein.

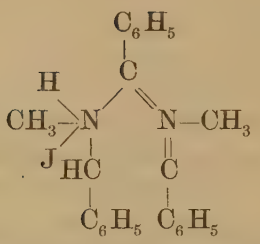
Endlich hat auch Claus[2]) in seinem neuesten Berichte über Untersuchungen, welche die Einwirkung von Alkylhalogenverbindungen auf Amarin betreffen, eine Formel für diesen Körper gegeben. Er sagt, indem er zugleich die Hauptresultate seiner Untersuchung recapitulirt: „Geht man von der folgenden Strukturformel des Amarins aus:



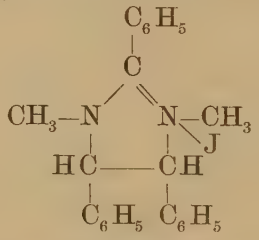
so muss man annehmen, dass die Einführung des als substituirt bezeichneten Alkylrestes so erfolgt, dass zunächst eine Addition von Halogenalkyl an das dreifach mit Kohlenstoff gebundene Stickstoffatom (in dem obigen Schema rechts geschrieben) erfolgt, dass nun durch ein zweites Amarinmolekül Halogenwasserstoff (Wasserstoff von der benachbarten CH-Gruppe) entzogen wird und dann die Addition eines zweiten Halogenmoleküls an die (links geschriebene) Imidogruppe stattfindet. Die Formel des Methylamarinmethyljodids z. B. stellt sich demnach entsprechend dem folgenden Schema:

[1]) Wenigstens in Bezug auf den Benzoësäurerest.

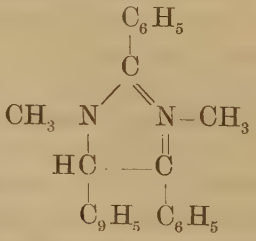
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 2326.



und wenn nun durch Kali Jodwasserstoff entzogen ist und die dabei gebildete Base (das Dimethylamarin) wieder in das jodwasserstoffsaure Salz übergeführt wird, so findet die Salzbildung nicht wieder an derselben Stelle (an dem links stehenden Stickstoffatom), sondern an dem anderen Stickstoffatom, welches schon fünfwerthig ist, so statt, dass eine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gelöst wird. Das jodwasserstoffsaure Dimethylamarin entspräche danach der Formel:



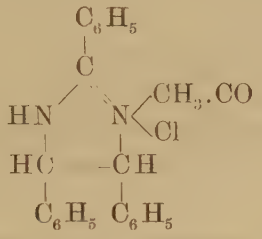
und aus dieser ist der Unterschied dieses Salzes mit der ersten Verbindung direct ersichtlich. — In dem Dimethylamarin von der Strukturformel:



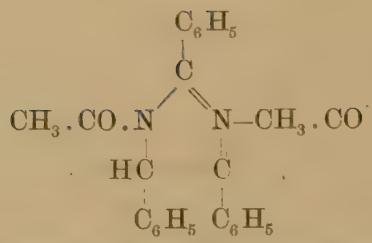
wäre danach das eine (links stehende) Stickstoffatom dreiwerthig, etwa wie im Methyldiphenylamin, das andere fünfwerthig, wie in den alkylirten Chinolinen, gebunden, und es würde sich aus Analogieschlüssen ergeben, dass die Salz-

bildung an dem letzteren Stickstoffatome stattfindet.“ — Die Lophinformel, welche Claus im Einklang mit seiner Amarinformel aufstellt, ist dieselbe, wie die von Japp gewählte.

Versuche ich nun auf Grund der Resultate meiner Untersuchungen eine Formel als Ausdruck für die Struktur des Amarins zu gewinnen, so bin ich in der Lage, dasselbe Schema, wie es von Claus gebraucht wurde, benutzen zu müssen. Dabei lege ich besonderes Gewicht auf die von mir beobachtete Thatsache, dass Amarin mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung zunächst ein Additionsprodukt giebt und dass dieser Körper erst in alkoholischer Lösung sich in Diacetylamarin und salzsaures Amarin umsetzt. Die Entstehung des Amarin-Acetylchlorids geht mit grosser Wahrscheinlichkeit so vor sich, dass eins der Stickstoffatome fünfwerthig functionirt, wie es die Formel



veranschaulicht. Befindet sich nun dieser Körper in alkoholischer Lösung, so tritt unter Betheiligung von je 2 Mol. eine Umsetzung ein, welche etwa folgendermaassen verläuft. Das Chloratom des einen Moleküls tritt in Verbindung mit dem benachbarten Wasserstoffatom als Salzsäure aus, welche sich mit dem durch Zerfall des zweiten Mol. Amarin-Acetylchlorid frei werdenden Amarin zu salzsaurem Amarin vereinigt. Gleichzeitig bemächtigt sich das Chloratom aus dem zweiten Amarin-Acetylchloridmolekül des Wasserstoffs des Imids im ersten Molekül, während nun das eben auch aus dem zweiten Molekül frei werdende Acidoxyl dieses Wasserstoffatom substituirt. Der Zusammensetzung des Diacetylamarins entspräche dann die Formel:



Dass ein solcher Körper im Gegensatz zu dem Dimethylamarin keine basischen Eigenschaften besitzt, wird durch den Eintritt der Säureradicale genügend erklärt.

Die Bildung des Amarin-Acetylchlorids veranlasst mich nun auch, mich gegen die Annahme der Japp'schen Amarinformel zu entscheiden. Letztere weist zwei Imide auf; es müsste also die Anlagerung des Säurechlorids an einer derselben stattfinden, aber dann würde die Verbindung den Charakter eines salzsauren Acetylamarins tragen, während anzunehmen ist, dass der Eintritt des Säureradicals den basischen Charakter des entstehenden Acetylamarins schon so weit aufhebt, dass es zur Bildung eines solchen Salzes nicht kommen kann, und dass sofort ein indifferentes Acetylamarin und freie Salzsäure, also kein Additionsprodukt entstehen würde.

II. Derivate des Furfurins.

Ein Körper, welcher mit dem Amarin in Bezug auf Bildungsweise und Eigenschaften sehr viel Uebereinstimmendes aufweist, ist das Furfurin, und es lag nahe, zu untersuchen, welches Verhalten dasselbe zeigt, wenn es der Einwirkung derselben Reagentien und unter denselben Bedingungen unterworfen wird, wie dies bei den mitgetheilten Versuchen über Amarin geschah.

Indem ich nun meine Untersuchungen mit dem Furfurin fortsetzte, hoffte ich zugleich, durch aufzufindende analoge Reactionen weitere, wenn auch nur indirecte Bestätigungen des über das Amarin Mitgetheilten zu gewinnen.

Das Furfurin hat die empirische Formel $C_{15}H_{12}O_3N_2$, besitzt wie das Amarin ziemlich stark basische Eigenschaften,

bildet wie jenes Salze, indem es sich mit einem Molekül einer einbasischen Säure verbindet, und wird gewonnen aus dem isomeren Furfuramid, einem Ammoniakderivat des Brenzschleimsäurealdehyds oder Furfurols. Fownes[1]) entdeckte es beim Kochen des Furfuramids mit Kalilauge, und Bertagnini[2]) fand, dass es auch durch Erhitzen von Furfuramid auf 110°—120° entsteht. Die Constitution des Furfurins ist eben so wenig sicher aufgeklärt, wie die des Amarins, und von Ableitungsprodukten sind nur wenige bekannt. Am bemerkenswerthesten ist das von Schiff[3]) durch gelindes Erwärmen von Furfurin mit Essigsäureanhydrid dargestellte Monoacetylfurfurin, $(C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3N_2)$, eine weisse krystallinische Masse, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Eisessig.[4]) Dasselbe ist indifferent, bräunt sich bei 240°, schmilzt bei ca. 250° unter vollständiger Zersetzung und konnte in ein wenig beständiges Hexabromfurfurin, $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3N_2 . Br_6$, übergeführt werden. Auch das von Davidson[5]) durch Erhitzen von Jodäthyl mit Furfurin gewonnene Jodwasserstoff-Aethylfurfurin hat besonderes Interesse. Es konnte daraus durch Silberoxyd Aethylfurfurin abgeschieden werden. Dasselbe war zwar syrupartig, lieferte aber krystallisirbares Platindoppelsalz. Auch die Darstellung der entsprechenden Amylverbindungen gelang.

Somit scheint das Furfurin nur ein leichter vertretbares Wasserstoffatom zu besitzen, und ich will schon hier bemerken, dass diese Annahme durch die Bildung einiger der von mir dargestellten Substitutionsprodukte des Furfurins Unterstützung findet.

Zur Gewinnung des Furfurins habe ich zunächst durch Destilliren von Weizenkleie mit verdünnter Schwefelsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 52.

[2]) Das. 88, 128.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 1188.

[4]) Derselbe Körper wurde, wie weiter unten erwähnt, von mir auf anderem Wege gewonnen.

[5]) Pharm. Centralbl. 1855, S. 851.

Furfurol dargestellt und in der von Fownes[1]) angegebenen Weise gereinigt. Versetzt man letzteres mit der mehrfachen Menge starker Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich in kurzer Zeit das noch nicht basische, durch Säuren, ja schon durch Kochen mit Wasser oder Alkohol leicht wieder in Furfurol und Ammoniak zersetzbare Furfuramid ab. Um dasselbe in das isomere basische Furfurin überzuführen, schlug ich zuerst das von Bertagnini[1]) angegebene Verfahren ein, indem ich die trockene Substanz auf 110°—120° erhitzte. Während aber bei der Darstellung des Amarins durch ein ganz gleiches Verfahren leicht ein reines Produkt und in reichlicher Menge erhalten wird, trat hier rasch eine sehr starke Bräunung, fast Schwärzung der Substanz ein und bei der Entfärbung und weiteren Reinigung zeigte sich, dass die Ausbeute kaum 10 % der zu erwartenden Menge betrug.

Viel bessere Resultate lieferte die von Fownes[1]) angewandte ursprüngliche Darstellungsweise. Kocht man Furfuramid 10—15 Minuten lang in sehr verdünnter Kalilauge, so findet man nach dem Erkalten am Boden des Gefässes theils zu einem Kuchen erstarrt, theils in feinen Nadeln das nur wenig gebräunte Furfurin. Wird dasselbe nach dem Auswaschen in einer kochenden, verdünnten Lösung von Oxalsäure, welche diese Säure im grossen Ueberschuss enthält, aufgelöst, durch Thierkohle vollständig entfärbt und heiss filtrirt, so setzt sich beim Erkalten saures oxalsaures Furfurin gut krystallisirt ab. Dieses wird in der 90- bis 100fachen Menge siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, worauf sich das Furfurin in ziemlich langen, feinen, weissen Nadeln absetzt.

Fownes giebt an, dass Furfurin unter 100° schmilzt; ich fand in Uebereinstimmung mit Schiff's Angabe, dass sein Schmelzpunkt bei 116° liegt.

I. Einwirkung von Acetylchlorid auf Furfurin.

Eine Lösung von Furfurin in absolutem Aether wurde mit so viel Acetylchlorid vermischt, als dem Verhältniss von

[1]) A. a. O.

zwei Mol. Furfurin zu einem Mol. Acetylchlorid entsprach. Sofort entstand eine weisse Trübung und bald darauf eine klare Abscheidung weisser Flocken, bestehend aus mikroskopisch kleinen Nädelchen. Dieselben wurden bald abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Es war nöthig, sie sofort noch feucht unter den Exsiccator zu bringen, weil sie sonst beim Verdunsten des Aethers an der Luft in der niedergeschlagenen Feuchtigkeit zum Theil zerflossen, klebrig und bräunlich wurden. Nach dem Trocknen hielt sich der Körper unverändert, abgesehen davon, dass er durch Einwirkung des Lichtes nach und nach etwas gebräunt wurde. Er erwies sich chlorhaltig und löste sich ausserordentlich leicht in Alkohol (bis auf kleine Mengen des sich schon im ersten Stadium des Processes mit bildenden, weiter unten zu beschreibenden Körpers) mit schwach gelblicher Farbe, welche sehr bald kräftig grün wurde. Aus dieser Lösung konnte derselbe nur schlecht krystallisirt erhalten werden, und auch nur beim Abdunsten auf ein ganz geringes Volumen. Versetzt man aber die alkoholische Lösung mit einer genügenden Menge Aether, so wird sie sofort milchig trübe, und nach 10—15 Minuten scheiden sich daraus schön weisse, glänzende, büschelförmig verwachsene Nadeln aus, welche, wenn sie sofort abfiltrirt wurden, weiss blieben, dagegen schmutzig grün aussahen, wenn sie längere Zeit mit der ätherisch-alkoholischen Mutterlauge in Berührung blieben. Auch durch Luft und Licht wurden sie etwas gebräunt. Die Analysen ergaben, dass dieser Körper aus salzsaurem Furfurin bestand.

0,56 Grm. Subst. verloren durch Trocknen bei 100°—110° 0,031 Grm. H_2O = 5,54 %.

0,1988 Grm. gaben 0,079 Grm. AgCl = 10,94 % Cl.

	Berechnet	Gefunden.
für $C_{15}H_{12}O_3N_2 . HCl + H_2O$.		
H_2O =	5,58	5,54
Cl =	11,66	10,94

Das ätherische Filtrat, von welchem das salzsaure Furfurin getrennt worden war, setzte nach längerem Stehen einen zweiten weissen, pulverigen Körper ab. Derselbe löste

sich nicht in Wasser, fast nicht in kaltem, leichter in siedendem Alkohol und schied sich daraus in kleinen, kurzen, glänzenden Krystallen ab. Auch heisser Eisessig nimmt den Körper sehr leicht auf und beim Erkalten oder beim Eingiessen der Lösung in Wasser entstehen weisse Flocken, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk kleiner, concentrisch verwachsener Nadeln erkannt wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Substanz erst im Exsiccator und dann bei 110° getrocknet, wobei sie Nichts an Gewicht verlor. Sie war luft- und lichtbeständig und chlorfrei. Wird sie im Capillarröhrchen erhitzt, so beobachtet man, dass bei 248° zunächst Schmelzung, aber dann unter starker Bräunung rasch Zersetzung eintritt. Eine Verbindung mit Säuren oder Basen konnte nicht erhalten werden, die Substanz ist vollkommen indifferent.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0,2254 Grm. gaben 0,5397 Grm. CO_2 = 65,29 % C und 0,0973 Grm. H_2O = 4,79 % H.

II. 0,1975 Grm. gaben 0,4722 Grm. CO_2 = 65,19 % C und 0,0861 Grm. H_2O = 4,84 % H.

III. 0,1767 Grm. gaben bei 10° und 747 Mm. Bar. 13,5 Ccm. = 9,29 % N.

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass der Körper Monoacetylfurfurin ($C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3N_2$) ist und dass sein Bildungsprocess im Sinne folgender Gleichung verlief:

$$2(C_{15}H_{12}O_3N_2) + CH_3 . COCl = C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3N_2 + C_{15}H_{12}O_3N_2 . HCl.$$

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{17}	204	65,80	65,29	65,19	—
H_{14}	14	4,51	4,79	4,84	—
O_4	64	20,66	—	—	—
N_2	28	9,03	—	—	9,29
	310				

Dieser Körper gleicht in allen seinen Eigenschaften ganz dem schon erwähnten, von Schiff durch Erhitzen von Furfurin mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Monoacetylfurfurin.

Bei wiederholter Darstellung dieses Körpers löste sich der Niederschlag, welcher durch Versetzen einer ätherischen Furfurinlösung mit Acetylchlorid und darauf folgendem Abdunsten des Aethers erhalten wird, und von welchem man annehmen könnte, dass er das Monoacetylfurfurin fertig gebildet, nur gemischt mit salzsaurem Amarin enthalte, ziemlich leicht in kaltem Alkohol. Dies erklärt sich wohl nicht blos durch dessen mehr amorphe Beschaffenheit, sondern man ist wohl berechtigt, zu vermuthen, dass diese grössere Löslichkeit dadurch bedingt ist, dass, wie bei dem Amarin, zunächst eine sog. moleculare Verbindung des Furfurins mit Acetylchlorid entstanden ist, welche aber in alkoholischer Lösung wenig Beständigkeit besitzt und in Monoacetylfurfurin und salzsaures Furfurin zerfällt. Diese Vermuthung wird auch dadurch unterstützt, dass dann, wenn man die kalt sich rasch bildende Lösung des ursprünglichen Niederschlages erhitzt und erkalten lässt, sich nun das weniger leicht lösliche Produkt der Umsetzung (Monoacetylfurfurin) abscheidet.

II. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Furfurin.

1. In ätherischer Lösung.

Versetzt man eine Lösung von Furfurin in absolutem Aether mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, so bleibt die Flüssigkeit einige Minuten klar, aber dann beginnt eine Trübung durch Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der sich bei wiederholtem Umschütteln klar absetzt, bis nach ca. einer Stunde der Process beendet ist. Nach dem Abdestilliren des Aethers löste sich der Niederschlag in kaltem Alkohol zum grösseren Theil auf; als aber erwärmt wurde, um den Rest auch in Lösung zu bringen, trat fast plötzlich Ausscheidung eines Körpers ein, der auch beim Kochen sich nur äusserst wenig löste.

Auf Grund dieser auffallenden Erscheinung glaube ich bestimmt annehmen zu dürfen, dass sich auch diesmal ursprünglich eine lose, moleculare Verbindung von Furfurin mit Säurechlorid gebildet hat, und dass diese, in kaltem Alkohol unzersetzt löslich, beim Erwärmen sich in salzsaures Furfurin und den schwer löslichen Körper umsetzt.

Der letztere wurde nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Im Filtrat fand sich das salzsaure Furfurin, welches durch Ueberschichten mit Aether gefällt wurde.

Der in Alkohol äusserst wenig lösliche Körper wird von Aether und Wasser gar nicht aufgenommen, ist aber durch Chloroform oder Eisessig beim Kochen ziemlich leicht in Lösung zu bringen. Aus einer Lösung in Eisessig erhält man ihn beim Erkalten oder beim Eingiessen der Lösung in Wasser in mikroskopisch kleinen, zu kugeligen Aggregaten verwachsenen Nädelchen. Mit Säuren oder Basen geht er keine Verbindungen ein. Er schmilzt bei ca. 290° unter Bräunung und lässt sich in kleinen Portionen anscheinend unzersetzt sublimiren. In ganz trocknem, etwas erwärmten Zustand wird er sehr leicht elektrisch. — Chlor fand sich darin nicht.

I. 0,2136 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,5338 Grm. CO_2 = 68,15 % C und 0,0984 Grm. H_2O = 5,11 % H.

II. 0,3731 Grm. gaben 0,9292 Grm. CO_2 = 67,91 % C und 0,1637 Grm. H_2O = 4,87 % H.

III. 0,2467 Grm. gaben bei 26° und 759 Mm. Bar. 15,5 Ccm. = 6,96 % N.

Diese Zahlen stimmen nicht mit der procentualen Zusammensetzung eines Monobenzoylfurfurins (berechn. C = 70,09 %), wie ich es erwartet hatte, kommen aber den Procentzahlen eines Körpers von der Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{11}\begin{pmatrix} C_6H_5CO \\ OC_2H_5 \end{pmatrix}O_3N_2$$

etwas näher.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{24}	288	69,23	68,15	67,91	—
H_{21}	21	4,80	5,11	4,87	—
O_5	80	19,24	—	—	—
N_2	28	6,73	—	—	6,96

Dass der Kohlenstoffgehalt so niedrig gefunden wurde, erklärt sich vielleicht dadurch, dass die Substanz sehr schwer verbrennlich war.

2. In alkoholischer Lösung.

Eine Lösung von Furfurin in Alkohol blieb nach dem Vermischen mit Benzoylchlorid klar und auch nach wochenlangem Stehen trat keine sichtbare Veränderung ein. Um eine Ausscheidung zu veranlassen, ohne das Lösungsmittel abzudunsten und zu erwärmen, wurde die Lösung mit Aether überschichtet. Aus der so entstandenen milchigen Trübung setzten sich nicht, wie erwartet, feine lange Nadeln von salzsaurem Furfurin, sondern ziemlich grosse, dicke und glasglänzende Krystalle ab, und es war mir von besonderem Interesse, dieselben chlorhaltig zu finden. Leider ergaben die mit dem Körper ausgeführten Elementaranalysen keine nur einigermaassen übereinstimmende Zahlen, und ich muss es deshalb unterlassen, eine Meinung über die Zusammensetzung desselben auszusprechen, werde aber die Untersuchung desselben fortsetzen und hoffe, bald an einem anderen Orte darüber Weiteres mittheilen zu können.

III. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Furfurin.

Vermischt man eine Lösung von Furfurin in absolutem Aether mit so viel Chlorkohlensäureäther, dass auf 2 Mol. des ersteren 1 Mol. des letzteren kommt, so setzt sich bald ein deutlich krystallinischer, weisser Niederschlag ab. Derselbe wurde nach dem Abdunsten des Aethers in heissem Alkohol gelöst. Aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten ein chlorfreier Körper in harten, glänzenden Prismen, während die Mutterlauge salzsaures Furfurin enthielt. Der chlorfreie Körper, welcher sich ganz wenig in Wasser, nicht in Aether löste, wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und zuletzt bei 100° getrocknet, wobei er Nichts verlor. Er schmolz bei 124° ohne Zersetzung unter ganz schwacher Bräunung. Verdünnte Säure und Alkalien liessen ihn unverändert.

I. 0,2746 Grm. gaben 0,6340 Grm. CO_2 = 62,96 % C und 0,1273 Grm. H_2O = 5,15 % H.

II. 0,2364 Grm. gaben 0,5487 Grm. CO_2 = 63,29 % C und 0,1061 Grm. H_2O = 4,99 % H.

III. 0,5192 Grm. gaben bei 28° und 748 Mm. Bar. 39,0 Ccm. = 8,11 % N.

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel

$$C_{15}H_{11}(CO.OC_2H_5)O_3N_2$$

ableiten.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{18}	216	63,53	62,95	63,29	—
H_{16}	16	4,70	5,15	4,99	—
O_5	80	23,75	—	—	—
N_2	28	8,02	—	—	8,11
	340				

Der analysirte Körper ist also Carboxäthylfurfurin und seine Bildung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2(C_{15}H_{12}O_3N_2) + CO.Cl.OC_2H_5 = C_{15}H_{11}(CO.OC_2H_5)O_3N_2 + C_{15}H_{12}O_3N_2.HCl.$$

Aus der vorliegenden Untersuchung über das Furfurin ergiebt sich folgendes Hauptresultat: das Furfurin geht wie das Amarin mit Säurechloriden moleculare, leicht zersetzbare Verbindungen ein, aber nur ein Wasserstoffatom desselben ist durch Säureradicale leicht substituirbar. Das letztere Ergebniss ist im Hinblick auf das Verhalten des sonst so ähnlichen Amarins überraschend, und zwar um so mehr, als es Ramsay[1]) gelungen ist, zwei Wasserstoffatome des Furfurins durch Methyl zu ersetzen. Aber ich glaube, der Widerspruch löst sich, wenn man bedenkt, dass das Furfurin sauerstoffhaltig ist. Schon darin kann die Ursache liegen, dass das Furfurin ein stark negatives Radical nur einmal, Alkyl aber zweimal aufzunehmen vermag. Erwägt man nun, dass das Furfurin, abgesehen von seiner Entstehungsweise, dem Amarin nicht blos in Bezug auf die Bildung eines Nitrosoderivates[2]), sondern auch in Hinsicht auf

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 1836.

[2]) Schiff, Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 1250.

die beobachtete Addition von Säurechloriden gleicht, so hat man wohl Grund genug, zur Bezeichnung seiner Structur eine Formel zu wählen, welche derjenigen nachgebildet ist, die Claus für das Amarin aufgestellt hat. Nur wäre noch zu untersuchen, mit welchem der Stickstoffatome die Acidoxylgruppe sich verbindet. Die Entscheidung darüber wird voraussichtlich dadurch gegeben werden können, dass man versucht, von dem Acetylfurfurin ein Nitrosoderivat zu gewinnen.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, 1882.